



P.B.5818 ~ Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
+31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-

European
Patent Office
Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets
Département à
La Haye
Division de la
recherche

Paczkowski, Marcus, Dr.
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
55843 Sulzbach
ALLEMAGNE

Clariant GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Akte / Vorg.
Eing. 03. Nov. 2003
<input type="checkbox"/> WV
<input type="checkbox"/> ablegen
<input type="checkbox"/> verteilen

Dr. H. Dietz

Datum/Date
04.11.03

Ref./Ref.
2002DE134

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°
03020512.4-2102-

Wieder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Propriétaire/Titulaire
Clariant GmbH

MITTEILUNG

Das Europäische Patentamt übermittelt beiliegend den europäischen Recherchenbericht zu der obengenannten europäischen Patentanmeldung.

Wenn zutreffend, Kopien der im Recherchenbericht aufgeführten Schriften sind beigefügt.

Zusätzliche Kopie(n) der im europäischen Recherchenbericht angeführten Schriftstücke sind beigefügt.

Die folgenden Angaben des Anmelders wurden von der Recherchenabteilung genehmigt:

Zusammenfassung Bezeichnung

Die Zusammenfassung wurde von der Recherchenabteilung abgeändert und der endgültige Wortlaut ist dieser Mitteilung beigefügt.

Die folgende Abbildung wird mit der Zusammenfassung veröffentlicht: KEINE

T-ART	FRIST
000	03.12.03

he
LKO



RÜCKERSTATTUNG DER RECHERCHENGEBÜHR

Falls Artikel 10 der Gebührenordnung in Anwendung kommt, ergeht noch eine gesonderte Mitteilung der Eingangsstelle hinsichtlich der Rückerstattung der Recherchengebühr.

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 02 0512

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bereift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 024 168 A (CLARIANT GMBH) 2. August 2000 (2000-08-02) * Ansprüche 1,11,13,15-19 *	1-8, 11-13, 16-20	C08K5/5313 C08K5/3492 C08L67/06 C08L63/00
Y	EP 1 024 167 A (CLARIANT GMBH) 2. August 2000 (2000-08-02) * Ansprüche 1,8,11,13-15,19 *	1-7, 11-13, 16-20	
Y	US 5 115 005 A (HOERNER HANS-PETER) 19. Mai 1992 (1992-05-19) * Ansprüche 1,9-11 * * Spalte 5, Zeile 2 * * Spalte 5, Zeile 22-24 * * Spalte 5, Zeile 36-40 *	1-7, 11-13, 16-20	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
			C08K C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
2	Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
EPO/FORM (sofortige Prüfung)	DEN HAAG	24. Oktober 2003	Rose, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 02 0512

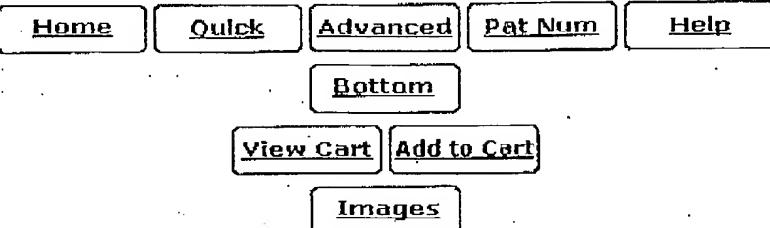
In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

24-10-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1024168	A	02-08-2000	DE AT DE EP JP US	19903707 A1 238385 T 59905175 D1 1024168 A1 2000219775 A 6420459 B1	24-08-2000 15-05-2003 28-05-2003 02-08-2000 08-08-2000 16-07-2002
EP 1024167	A	02-08-2000	DE EP JP US	19960671 A1 1024167 A1 2000219772 A 6547992 B1	07-09-2000 02-08-2000 08-08-2000 15-04-2003
US 5115005	A	19-05-1992	CA DE EP ES JP JP	2051022 A1 59105617 D1 0475899 A1 2073153 T3 3278724 B2 4247092 A	13-03-1992 06-07-1995 18-03-1992 01-08-1995 30-04-2002 03-09-1992

EPO FORM P04/01

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

(1 of 1)

United States Patent
Horner

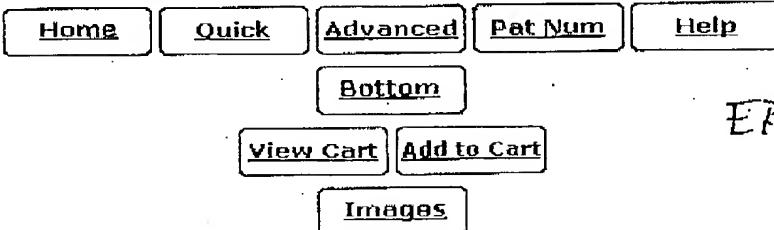
5,115,005**May 19, 1992****Phosphinic acid flame retardants****Abstract**

Compounds of the formula Ia or Ib ##STR1## in which R_{sub.1} and R_{sub.2}, independently of one another, are hydrogen, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl or aralkyl or, together with the carbon atoms in the .alpha.-position to the carbonyl groups, form a cyclopentane, cyclopentene, cyclohexane, cyclohexene, cyclohexadiene or bicyclo[2.2.1]hept-5-ene ring which is unsubstituted or substituted by C_{sub.1}-C_{sub.4} alkyl, or form a monocyclic or polycyclic, aromatic ring system which is unsubstituted or substituted by C_{sub.1}-C_{sub.4} alkyl, R_{sub.3} and R_{sub.4}, independently of one another, are hydrogen, alkyl, alkenyl, aryl or aralkyl, and R_{sub.5} and R_{sub.6}, independently of one another, are alkyl, aryl or aralkyl groups, are highly suitable as flame retardants for polymers.

Inventors: Horner; Hans-Peter (Wehr, DE)**Assignee:** Ciba-Geigy Corporation (Ardsley, NY)**Appl. No.:** 756405**Filed:** September 9, 1991**Foreign Application Priority Data**

Sep 12, 1990 [CH] 2950/90

Current U.S. Class: 524/133; 523/451; 524/135; 558/108; 558/179; 558/182**Intern'l Class:** C07F 009/32; C08K 005/531.3**Field of Search:** 558/108,179,182 524/133,135 523/451**References Cited [Referenced By]****U.S. Patent Documents**4178399 Dec., 1979 Hall et al. 558/179.**Primary Examiner:** Hoke; Veronica P.<http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=H1TOFF&d=PALL&p=1&...> 3/18/2004

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

(1 of 1)

United States Patent**6,420,459****Horold****July 16, 2002****Flame-retarding thermosetting compositions****Abstract**

The invention relates to flame-retardant thermoset compositions which comprise, as flame retardant, at least one phosphinic and/or a diphosphinic salt of these.

Inventors: Horold; Sebastian (Erftstadt, DE)**Assignee:** Clariant GmbH (Frankfurt, DE)**Appl. No.:** 491321**Filed:** January 25, 2000**Foreign Application Priority Data**

Jan 30, 1999[DE] 199 03 707

Current U.S. Class: 523/451; 523/506; 524/133; 524/134; 524/136; 524/417; 524/436**Intern'l Class:** C08K 095/00; C08K 067/00**Field of Search:** 524/133,134,135,126,436,437,416 523/451,506**References Cited [Referenced By]****U.S. Patent Documents**

<u>3397035</u>	Aug., 1968	Shen et al.	23/106.
<u>3594347</u>	Jul., 1971	Lazarus et al.	260/45.
<u>3900444</u>	Aug., 1975	Racky et al.	524/133.
<u>4036811</u>	Jul., 1977	Noetzel et al.	
<u>4049612</u>	Sep., 1977	Sandler	524/126.
<u>4078016</u>	Mar., 1978	Kramer	260/860.
<u>4100089</u>	Jul., 1978	Cammack et al.	524/126.

<http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&...> 3/18/2004

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

Home	Quick	Advanced	Pat Num	Help
Bottom				
View Cart	Add to Cart			
Images				

EP1024167

(1 of 1)

United States Patent
Schlosser, et al.

6,547,992**April 15, 2003****Flame retardant combination for thermoplastic polymers 1****Abstract**

The invention relates to a flame retardant combination for thermoplastic polymers comprising, as component A, a phosphinate of the formula (I) and/or a diphosphinate of the formula (II) and/or polymers of these ##STR1## where R_{sub.1} and R_{sup.2} are identical or different and are C_{sub.1}-C_{sub.6}-alkyl, linear or branched, and/or aryl; R_{sup.3} is C_{sub.1}-C_{sub.10}-alkylene, linear or branched, C_{sub.6}-C_{sub.10}-arylene, -alkylarylene or -arylalkylene; M are calcium ions, aluminum ions and/or zinc ions; m is 2 or 3; n is 1 or 3; x is 1 or 2, and, as component B, a synthetic inorganic compound and/or a mineral product.

Inventors: Schlosser; Elke (Augsburg, DE); Nass; Bernd (Augsburg, DE); Wanzke; Wolfgang (Meitingen, DE)

Assignee: Clariant GmbH (Frankfurt, DE)

Appl. No.: 496025

Filed: January 29, 2000

Foreign Application Priority Data

Jan 30, 1999[DE]	199 03 708
Dec 15, 1999[DE]	199 60 671

Current U.S. Class:

252/609; 524/133; 524/135

Intern'l Class:

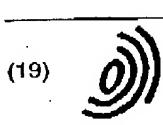
C09K 021/00

Field of Search:

524/133,135 252/609**References Cited [Referenced By]****U.S. Patent Documents**

<u>3900344</u>	Aug., 1975	Racky et al.
<u>4036811</u>	Jul., 1977	Noetzel et al.

<http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&...> 3/18/2004



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(19)

EP 1 024 167 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.08.2000 Patentblatt 2000/31(51) Int. Cl.7: C08K 5/5313, C08K 3/32,
C08K 3/34, C08K 5/19,
C08K 5/3472, C08K 5/3477

(21) Anmeldenummer: 00100470A

(22) Anmeldetag: 11.01.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
 AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.01.1999 DE 19903708
15.12.1999 DE 19960671(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

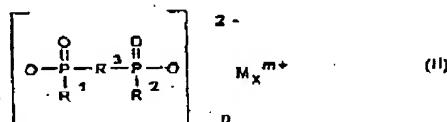
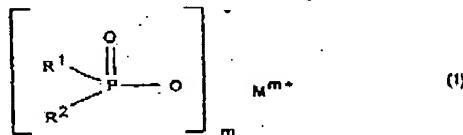
(72) Erfinder:

- Schlosser, Elke, Dipl.-Ing.
86163 Augsburg (DE)
- Nass, Bernd, Dipl.-Ing.
86152 Augsburg (DE)
- Wanzke, Wolfgang, Dr.
86405 Meitingen (DE)

(54) Flammschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere I

(57) Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,

und als Komponente B eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt enthält.



worin

R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
 R³ C₁-C₁₀-Alkylen, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Arylen, -Alkylarylen oder -Arylklylen;
 M Calcium-, Aluminium- und/oder Zink-Ionen;
 m 2 oder 3;
 n 1 oder 3;
 x 1 oder 2

bedeuten,

ERI UCT ID/ A1

EP 1 024 167 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere.

[0002] Für thermoplastische Polymere haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen, dies gilt sowohl für die Alkalimetallsalze (DE-A-2 252 258) als auch für die Salze anderer Metalle (DE-A-2 447 727).

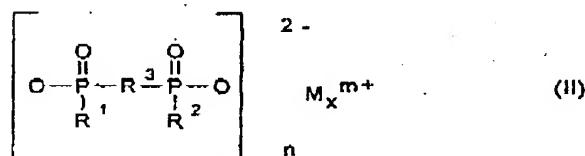
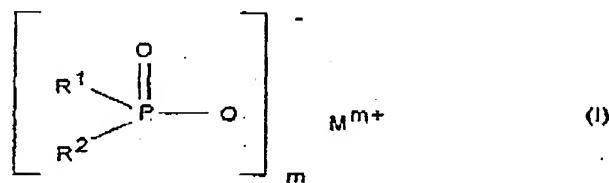
[0003] Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyesteren als besonders wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708).

[0004] Darüberhinaus wurden synergistische Kombinationen von den genannten Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

[0005] Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Flammenschutzwirkung der verschiedenen Phosphinate in thermoplastischen Polymeren auch durch Zusätze von kleinen Mengen anorganischer bzw. mineralischer Verbindungen, die keinen Stickstoff enthalten, deutlich verbessert werden kann.

[0006] Darüberhinaus wurde gefunden, daß die genannten Zusätze auch die Flammenschutzwirkung von Phosphinaten in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten verbessern können.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist somit eine Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält.



worin

R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
 R³ C₁-C₁₀-Alkylen, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;
 M Calcium-, Aluminium- und/oder Zink-Ionen;
 m 2 oder 3;
 n 1 oder 3;
 x 1 oder 2

bedeuten,

und als Komponente B eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt enthält.

[0008] Bevorzugt sind R¹, R² gleich oder verschieden und bedeuten C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.[0009] Besonders bevorzugt sind R¹, R² gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.[0010] Bevorzugt bedeutet R³ Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen.[0011] Bevorzugt bedeutet R³ auch Phenyl oder Naphthylen.

EP 1 024 167 A1

[0012] Bevorzugt bedeutet R³ auch Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen.

[0013] Bevorzugt bedeutet R³ auch Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen.

[0014] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, um Magnesiumverbindungen, um Metallcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder Aluminiumverbindungen.

[0015] Bevorzugt handelt es sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliciums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, Zeolithe und Kieselsäuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver.

[0016] Bevorzugt handelt es sich bei den Magnesiumverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate.

[0017] Bevorzugt handelt es sich bei rotem Phosphor um elementaren roten Phosphor oder um Zubereitungen, in denen der Phosphor oberflächlich mit niedermolekularen, flüssigen Substanzen wie Silikonöl, Paraffinöl oder Estern der Pthalinsäure oder Adipinsäure oder mit polymeren oder oligomeren Verbindungen, z.B. mit Phenolharzen oder Aminpolyestern sowie Polyurethanen beschichtet ist.

[0018] Bevorzugt handelt es sich bei den Zinkverbindungen um Zinkoxid, -stannat, -hydroxytannat, -phosphat, -borat oder sulfide.

[0019] Bevorzugt handelt es sich bei den Aluminiumverbindungen um Aluminiumhydroxid oder -phosphat.

[0020] Bevorzugt enthält die erfundungsgemäße Flamschutzmittel-Kombination als weitere Komponente C Stickstoffverbindungen.

[0021] Bevorzugt handelt es sich bei den Stickstoffverbindungen um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon.

25

30

35

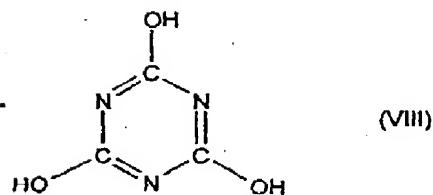
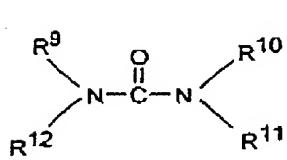
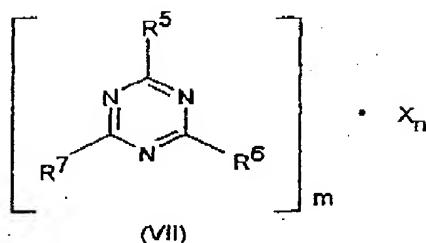
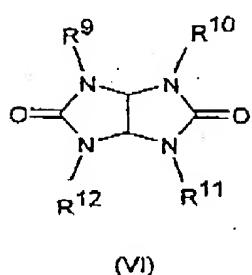
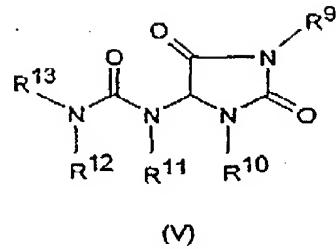
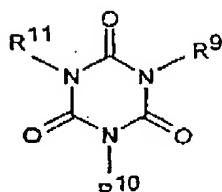
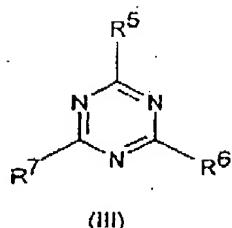
40

45

50

55

EP 1 024 167 A1



wohin

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl,

R⁹ bis R¹³ die gleichen Gruppen wie R⁸ sowie -O-R⁸,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können,

bedeuten:

oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren oder um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln (NH₄)_yH_{3-y}PO₄ bzw. (NH₄)₂PO₃, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000.

[0022] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und/oder Melaminpyrophosphat.

[0023] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Flamschutzmittel-Kombination zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen Polymeren. Unter thermoplastischen Polymeren werden laut Hans Domininghaus in „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 5. Auflage (1998), S. 14, Polymere verstanden, deren Mole-

EP 1 024 167 A1

küllketten keine oder auch mehr oder weniger lange und in der Anzahl unterschiedliche Seitenverzweigungen aufweisen, die in der Wärme erweichen und nahezu beliebig formbar sind.

[0024] Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol). Polystyrol-HI ist ein Polystyrol mit erhöhter Schlagzähigkeit.

[0025] Besonders bevorzugte thermoplastische Polymere sind Polyamide, Polyester und ABS.

[0026] Thermoplastische Polymere, die die erfundungsgemäßen Flammeschutzmittel-Kombinationen und gegebenenfalls Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder andere Zusätze, wie unten definiert, enthalten, werden im folgenden als Kunststoff-Formmassen bezeichnet.

[0027] Bevorzugt werden für die genannte Verwendung unabhängig voneinander die Komponente A in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% und die Komponente B in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

[0028] Die Erfindung betrifft schließlich auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfundungsgemäße Flammeschutzmittel-Kombination.

[0029] Bevorzugt handelt es sich bei dem Polymeren der flammfest ausgerüsteten Kunststoff-Formmasse um Polyamid, Polyester und ABS.

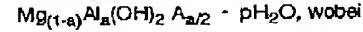
[0030] Bei der bereits weiter vorne genannten Komponente B handelt es sich um eine synthetische anorganische Verbindung und/oder um ein mineralisches Produkt aus den nachfolgend genannten Gruppen:

[0031] Sauerstoffverbindungen des Siliciums, wie Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte (Silikate). Eine Übersicht über geeignete Silikate wird beispielsweise in Riedel, Anorganische Chemie, 2.Aufl., S. 490 - 497, Walter de Gruyter, Berlin-New York 1990 gegeben. Von besonderem Interesse sind dabei Phyllosilikate (Blatt-Silikate, Schichtsilikate) wie etwa Talk, Kaolinit und Glimmer und die Gruppe der Bentonite und Montmorillonite, sowie Tektosilikate (Gerüstsilikate) wie z.B. die Gruppe der Zeolithe. Daneben kann auch Siliciumdioxid in Form von hochdispersen Kieselsäure eingesetzt werden.

[0032] Die Kieselsäure kann dabei nach einem pyrogenen oder nach einem naßchemischen Verfahren hergestellt sein. Die genannten Silikate bzw. Kieselsäuren können zur Erzielung bestimmter Oberflächeneigenschaften gegebenenfalls mit organischen Modifizierungsmitteln ausgerüstet sein.

[0033] Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können Glas-, Glas-Keramik- und Keramik-Pulver unterschiedliche Zusammensetzung, wie sie z. B. in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Edition, Vol. A 12 (1989), S. 372-387 (Glas) bzw. S. 443-448 (Glas-Keramik) beschrieben sind. Entsprechende Keramische Materialien sind in Vol. 6 (1986) auf S. 12-18 (Commercial Ceramic Clays) beschrieben. Es können sowohl Gläser und/oder Keramiken mit definiertem Schmelzpunkt verwendet werden, als auch Mischungen von Produkten mit einem breiten Schmelzbereich, etwa Keramik-Fritten, wie sie zur Herstellung von Glasuren eingesetzt werden. Solche Fritten oder Mischungen mehrerer Fritten können auch zusätzlich Glas-, Basalt- oder keramische Fasern enthalten. Mischungen dieser Art sind z. B. in der EP 0 287 293 B1 beschrieben.

[0034] Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können Magnesiumverbindungen, wie Magnesiumhydroxid sowie Hydrotalcite der allgemeinen Formel



A für die Anionen SO_4^{2-} oder CO_3^{2-} steht,

a größer 0 und kleiner/gleich 0,5 ist und

p die Anzahl der Wassermoleküle des Hydrotalcits bedeuten und einen Wert

45 zwischen 0 und 1 darstellt.

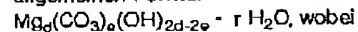
[0035] Hydrotalcite, bei denen A das Anion CO_3^{2-} repräsentiert, und $0,2 \leq a \leq 0,4$ gilt, sind bevorzugt.

Die Hydrotalcite können sowohl natürliche Hydrotalcite, die gegebenenfalls durch entsprechende chemische Behandlung modifiziert sein können, als auch synthetisch hergestellte Produkte sein.

[0036] Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können Metallcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems und deren Mischungen. Geeignet sind Magnesium-Calcium-Carbonate (b_1) der allgemeinen Formel



b und c Zahlen von 1 bis 5 bedeuten und $b/c \geq 1$ gilt und $q \geq 0$ ist, sowie basische Magnesium-Carbonate (b_2) der allgemeinen Formel



d eine Zahl von 1 bis 6, e eine Zahl größer als 0 und kleiner als 6 bedeutet und $d/e > 1$ gilt und $r \geq 0$ ist.

EP 1 024 167 A1

Besonders geeignet sind Mischungen aus b₁ und b₂, wobei das Mengenverhältnis von b₁ : b₂ im Bereich von 1:1 bis 3:1 liegt.

Die Magnesium-Calcium-Carbonate b₁ und basischen Magnesium-Carbonate b₂ können sowohl in wasserhaltiger als auch wasserfreier Form und mit oder ohne Oberflächenbehandlung eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungstypen gehören die natürlich vorkommenden Mineralien wie Huntit (b₁) und Hydromagnesit (b₂) und deren Mischungen.

[0037] Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können Zinkverbindungen wie Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -phosphate und -sulfide sowie Zinkborate der allgemeinen Formel f ZnO + g B₂O₃ + h H₂O, wobei f, g und h Werte zwischen 0 und 14 bedeuten.

[0038] Die erfindungsgemäß Flammeschutzmittel-Kombinationen können gegebenenfalls als Komponente C eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen, wie sie in der DE-A-197 37 727 beschrieben sind, und auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, enthalten.

[0039] Zusätzlich zu den oben genannten können als Komponente C oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, wie sie in EP-A 584 567 beschrieben sind, und stickstoffhaltige Phosphate der Formeln (NH₄)_y H_{3-y} PO₄ bzw. (NH₄ PO₃)_z, wobei y Zahlenwerte von 1 bis 3 annehmen kann und z eine beliebig große Zahl ist (etwa 1 bis 10.000), typischerweise auch als Durchschnittswert einer Kettenlängenverteilung dargestellt, eingesetzt werden.

[0040] Geeignete Polymere, in denen die erfindungsgemäß Flammeschutzmittel-Kombination wirksam eingesetzt werden kann, sind auch in der internationalen Patentanmeldung PCT/WO 97/01664 auf den Seiten 6 bis 9 beschrieben, worauf hier ausdrücklich Bezug genommen wird:

[0041] Im folgenden umfaßt der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere

[0042] Die Phosphinsäuresalze, die in wäßrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen

[0043] Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise:

Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-(dimethylphosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure

[0044] Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie beispielsweise in der EP-A-699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei beispielsweise in wäßriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metalhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

[0045] Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalzes kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art der Komponenten B und gegebenenfalls C und vom Typ des eingesetzten Phosphinsäuresalzes selbst ab. Bevorzugt sind 3 bis 25, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse.

[0046] Die vorgenannten Phosphinsäuresalze können für die erfindungsgemäß Flammeschutzmittel-Kombination je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze z.B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden:

[0047] Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozess der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter den üblichen Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für thermoplastische Polymere nicht flüchtig.

[0048] Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden erfindungsgemäß anorganischen Verbindungen (Komponente B) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinsäuresalzes (Komponente A), der gegebenenfalls eingesetzten stickstoffhaltigen Verbindung (Komponente C) sowie vom Typ der anorganischen Verbindung selbst ab. Bevorzugt sind 0,3 bis 7, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%. Es ist auch möglich, eine Kombination der genannten anorganischen Verbindungen zuzusetzen.

[0049] Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Stickstoffverbindung (Komponente C) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinsäuresalzes (Komponente A), der Art der eingesetzten anorganischen Verbindung (Komponente B) sowie vom Typ der Stickstoffverbindung selbst ab. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

[0050] Die flammhemmenden Komponenten A, B und gegebenenfalls C können in thermoplastische Polymere ein-

EP 1 024 167 A1

gearbeitet werden, indem z. B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. einem Doppel-schneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A, B (und gegebenenfalls C) können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

[0051] Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze A, B und C einem fertigen Polymergranulat bzw. -pulver beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgußmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

[0052] Bei Polyesteren beispielsweise können die flammhemmenden Zusätze A, B und C auch bereits während der Polykondensation in die Polyestermasse gegeben werden.

[0053] Den Formmassen können neben der erfahrungsgemäßen flammhemmenden Kombination aus A, B und gegebenenfalls C auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Minerale wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in EP-A-584 567 angegeben.

[0054] Die flammwidrigen Kunststoff-Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, z. B. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

[0055]

Handelsübliche Polymere (Granulat):

ABS:
®Novodur P2X (Fa. Bayer AG, D) enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

Polyamid 6 (PA 6-GV):
®Durethan BKV 30 (Fa. Bayer AG, D) enthält 30 % Glasfasern.

Polybutylenterephthalat (PBT-GV):
®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Hoechst ®Celanese, USA) enthält 30 % Glasfasern.

Flamschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

Komponente A:

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPAL bezeichnet.
Zinksalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEFZn bezeichnet.

Komponente B:

Aluminumphosphat, Fa. Riedel de Haen, DE
CEEPREE® Microfine, Fa. Brunner Mond & Co. Ltd., UK
DHT-4A (Dihydrotalcit) Fa. Kyowa Chemical Industry, JP
DHT Exm 697-2 (Dihydrotalcit), Fa. Süd-Chemie AG, DE
Exolit® RP 605 (roter Phosphor), Fa. Clariant GmbH, DE
FIREBRAKE® ZB (Zinkborat), Fa. US Borax & Chemical Corporation, USA
Martinal OL 104 (Aluminiumhydroxid), Fa. Martinswerke, DE
Securoc® C 10N (Huntit/Hydromagnesit), Fa. Incemin AG, CH
Zinkoxid, Fa. MERCK, DE
Zinkstannat, Fa. Storey + Co., UK

Komponente C:

Melamine Grade 003 (Melamin), Fa. DSM, NL
Melapur® MC (Melamincyanurat), Fa. DSM Melapur, NL
Melapur® MP (Melaminphosphat), Fa. DSM Melapur, NL

EP 1 024 167 A1

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-Formmassen

[0056] Die Flammeschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 190 bis 225 °C (ABS) bzw. von 230 bis 260 °C (PBT-GV) bzw. von 240 bis 280 °C (PA 6-GV) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

[0057] Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Massetemperaturen von 210 bis 240 °C (ABS) bzw. von 240 bis 270 °C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 280 °C (PA 6-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Die Brennbarkeit der Prüfkörper wurde durch Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI nach ASTM D 2863-77) beurteilt.

[0058] Tabelle 1 zeigt Vergleichsbeispiele, in denen das Aluminium- bzw. Zinksalz der Diethylphosphinsäure (DEPAL bzw. DEPZn) als alleinige Flammeschutzmittelkomponenten in glasfaserverstärktem PBT bzw. PA bzw. in ABS geprüft wurden.

[0059] In Tabelle 2 sind Vergleichsbeispiele mit stickstoffhaltigen Verbindungen (Komponente C) allein bzw. in Kombination mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen (Komponente B) in glasfaserverstärktem PBT bzw. in ABS wiedergegeben.

[0060] Tabelle 3 zeigt Vergleichsbeispiele, in denen das Aluminium- bzw. Zinksalz der Diethylphosphinsäure in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in glasfaserverstärktem PBT bzw. PA geprüft wurden, wie in der PCT/WO 97/01664 beschrieben.

[0061] Die Ergebnisse der Beispiele, in denen die Flammeschutzmittel-Kombination gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, sind in den Tabellen 4 bis 8 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Kunststoff-Formmasse einschließlich der Flammeschutzmittel-Kombination.

[0062] Aus den Beispielen geht hervor, daß die erfindungsgemäßigen Zusätze (Komponente B) in der Kombination mit Metallsalzen der Phosphinsäuren eine eindeutige Steigerung des Flammeschutzeffekts bewirken, wenn sie in entsprechenden Mengen zugemischt werden. Auch synergistische Kombinationen aus den Metallsalzen der Phosphinsäuren und stickstoffhaltigen Verbindungen (Komponenten A+C) werden durch Zugabe einer gewissen Menge an Komponente B in ihrer flammhemmenden Wirksamkeit erheblich verbessert.

[0063] Die Flammeschutzmittelmenge bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, die nötig ist, um eine V-0, V-1 bzw. V-2 Einstufung zu erreichen, kann in der Kombination A+B gegenüber A allein bzw. A+B+C gegenüber A+C verringert werden. Zudem wird bei gleicher Flammeschutzmittelmenge bezogen auf die Kunststoff-Formmasse eine Erhöhung des Sauerstoff-Index (LOI) in der erfindungsgemäßigen Kombination gegenüber den Vergleichsbeispielen festgestellt.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiele. Phosphinate in glasfaserverstärktem PBT, PA bzw. in ABS.				
Polymer	DEPAL [%]	DEPZn [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
PBT-GV	15		V-1	
PBT-GV	17		V-1	
PBT-GV	20		V-0	
PBT-GV		20	V-2	29,0
PBT-GV		25	V-2	29,5
PA 6-GV	20		V-2	33,5
PA 66-GV	20		n.k.*	
PA 66-GV	25		n.k.*	
PA 66-GV	30		V-2	25,5
ABS	26		n.k.*	33,0
ABS	30		n.k.*	37,5

* n.k. = nicht klassifizierbar

EP 1 024 167 A1

Tabelle 2

Vergleichsbeispiele. Stickstoffhaltige Verbindungen allein bzw. in Kombination mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen in glasfaserverstärktem PBT bzw. in ABS.					
Polymer	Melamincyanurat [%]	Melaminphosphat [%]	RP 605	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
PBT-GV	20			n.k.*	23,5
PBT-GV		20		n.k.*	25,0
PBT-GV		15	8	V-2	26,0
ABS	30			n.k.*	21,0
ABS		30		n.k.*	21,5

* n.k. = nicht klassifizierbar

Tabelle 3

Vergleichsbeispiele. Phosphinate in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in glasfaserverstärktem PBT bzw. PA 6 bzw. PA 66.						
Polymer	DEPAL [%]	DEPZn [%]	Melamincyanurat [%]	Melaminphosphat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
PBT-GV	8		8		V-2	
PBT-GV	10		5		V-1	37,5
PBT-GV	10		10		V-0	40,0
PBT-GV		10	10		V-2	27,0
PA 6-GV	10			10	V-1	35,0
PA 66-GV	20		10		n.k.*	

* n.k. = nicht klassifizierbar

Tabelle 4

Erfindungsgemäß. Phosphinate in Kombination mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen in glasfaserverstärktem PBT.										
DEPAL [%]	DEPZn	Ceapre e [%]	DHT Exm [%]	Zinkborat [%]	Zinkstannat [%]	Al-hydroxid [%]	Al-phosphat [%]	RP 605 [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
15		1							V-0	38
15			1						V-0	
15				2					V-0	
15					1				V-0	38,5
12						3			V-0	39,0

EP 1 024 167 A1

Tabelle 4 (fortgesetzt)

Erfindungsgemäß, Phosphinate in Kombination mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen in glasfaserverstärktem PBT.

DEPAL [%]	DEPZn	Ceepree [%]	DHT Exm [%]	Zinkborat [%]	Zinkstannat [%]	Al-hydroxid [%]	Al-phosphat [%]	RP 605 [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
14							1		V-1	42,0
	15							3	V-0	38,5

Tabelle 5

Erfindungsgemäß, DEPAL in Kombination mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen in glasfaserverstärktem PA 6 bzw. PA 66.

Polymer	DEPAL [%]	Al-phosphat [%]	Ceepree [%]	Securoc C [%]	Zinkborat [%]	Zinkoxid [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
PA 6-GV	18	2					V-0	40,0
PA 6-GV	18		2				V-1	35,0
PA 6-GV	18			2			V-1	45,0
PA 6-GV	18				2		V-0	37,0
PA 6-GV	18					2	V-0	37,0
PA 66-GV	22		3				V-1	41,0
PA 66-GV	18,5				1,5		V-1	36,5
PA 66-GV	16				4		V-0	

Tabelle 6

Erfindungsgemäß, DEPAL in Kombination mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen in ABS.

DEPAL [%]	DHT-4A [%]	RP 605 [%]	Zinkborat [%]	Zinkoxid [%]	Zinkstannat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
25	1					V-1	38,5
13		2				V-1	41,0
25			1			V-1	40,0
25				1		V-1	35,0
25					1	V-1	47,0

EP 1 024 167 A1

Tabelle 7

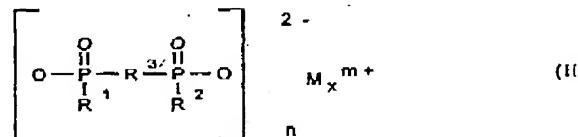
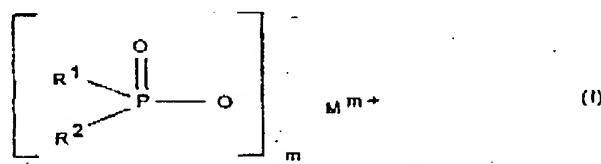
Erfindungsgemäß. DEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Verbindungen und mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen in glasfaserverstärktem PBT.								
DEPAL [%]	Melamin-cyanurat [%]	Melamin [%]	Al-phosphat [%]	Securoc C [%]	Zinkborat [%]	Zinkstannat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
10	3			1			V-0	36,0
10	4				1		V-0	37,5
10	4					1	V-0	35,0
9		4	2				V-0	48,0

Tabelle 8

Erfindungsgemäß. DEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Verbindungen und mit in geringen Mengen wirksamen Verbindungen in glasfaserverstärktem PA.									
Polymer	DEPAL [%]	Melamin [%]	Melamin-cyanurat [%]	Melamin-phosphat [%]	Al-phosphat [%]	Ceepree [%]	Zinkborat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	LOI [% O ₂]
PA 6-GV	10	5			5			V-0	34,0
PA 6-GV	9			9		2		V-0	27,0
PA 66-GV	14	8,5					2,5	V-0	36,0
PA 66-GV	13		13			4		V-0	33,5

Patentansprüche

1. Flamschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



EP 1 024 167 A1

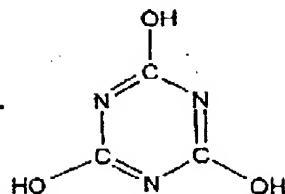
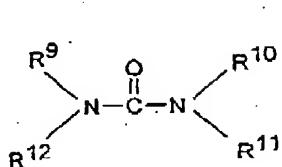
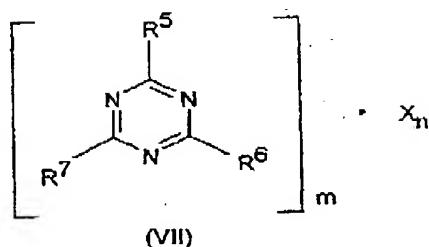
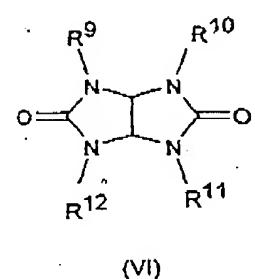
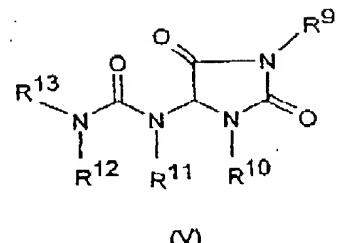
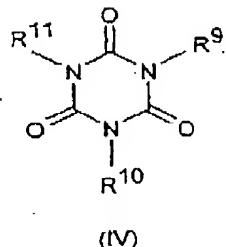
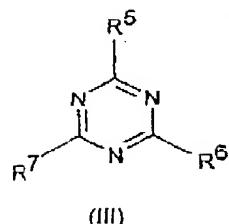
worin

R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
R³ C₁-C₁₀-Alkylen, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Arylen, -Alkylarylen oder - Arylalkylen;
M Calcium-, Aluminium- und/oder Zink-Ionen;
m 2 oder 3;
n 1 oder 3;
x 1 oder 2

0 bedeuten,
und als Komponente B eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt enthält.

2. Flamschutzmittel-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.
3. Flamschutzmittel-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
4. Flamschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen bedeutet.
5. Flamschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Phenylen oder Naphthylen bedeutet.
6. Flamschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butyl-naphthylen bedeutet.
7. Flamschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenylpropylen oder Phenyl-butylen bedeutet.
8. Flamschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, um Magnesiumverbindungen, um Metalcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder Aluminiumverbindungen handelt.
9. Flamschutzmittel-Kombination nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliciums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, Zeolithe und Kiesel-säuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver handelt.
10. Flamschutzmittel-Kombination nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Magnesiumverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate handelt.
11. Flamschutzmittel-Kombination nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Zinkverbindungen um Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -phosphat, -borat oder -sulfide handelt.
12. Flamschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Aluminiumverbindungen um Aluminiumhydroxid oder -phosphat handelt.
13. Flamschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Komponente C Stickstoffverbindungen enthält.
14. Flamschutzmittel-Kombination nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Stickstoffverbindungen um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon

EP 1 024 167 A1



40 worin

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl,

R⁹ bis R¹³ die gleichen Gruppen wie R⁸ sowie -O-R⁸,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können,

bedeuten;

oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren oder um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln (NH₄)_yH_{3-y}PO₄ bzw. (NH₄PO₃)_z, mit y gleich 1 bis 2 und z gleich 1 bis 10.000 handelt.

55 15. Flammeschutzmittel-Kombination nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente C um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Mel-

EP 1 024 167 A1

aminphosphat, Dimelaminphosphat und/oder Melaminpyrophosphat handelt.

16. Verwendung einer Flammeschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen Polymeren.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymer-blends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) handelt.

18. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polyamid, Polyester und ABS handelt.

19. Verwendung einer Flammeschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß unabhängig voneinander die Komponente A in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% und die Komponente B in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt wird.

20. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammeschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15.

21. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polymeren um Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt.

EP 1 024 167 A1

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 0470

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft: Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (incl.)
X	DE 197 08 726 A (HOECHST AG) 10. September 1998 (1998-09-10) * Ansprüche; Beispiele *	1-4, 8, 12, 18-22	C08K5/5313 C08K3/32 C08K3/34 C08K5/19 C08K5/3472 C08K5/3477
A	DE 196 14 424 A (HOECHST AG) 16. Oktober 1997 (1997-10-16) * Ansprüche; Beispiele *	1-22	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (incl.) C08K			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. April 2000	Friederich, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. D : in der Anmeldung angeführtes Dokument. L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
<small>EPO FORM 1024/02 (PC008)</small>			

EP 1 024 167 A1

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0470

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

28-04-2000

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19708726 A	10-09-1998	WO 9839381 A EP 0964886 A	11-09-1998 22-12-1999
DE 19614424 A	16-10-1997	AU 711202 B AU 2293997 A CA 2250995 A WO 9739053 A EP 0892829 A NO 984726 A	07-10-1999 07-11-1997 23-10-1997 23-10-1997 27-01-1999 30-11-1998

EPO FORMS

Für weitere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtshandbuch des Europäischen Patentamts, Nr.12/92